

Rec'd PCT 28 JAN 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
26. Februar 2004 (26.02.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/016666 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08F 236/10, 4/56
- (74) Anwalt: SCHUPFNER, Georg, U.; Müller, Schupfner & Gauger, Parkstrasse 1, 21244 Buchholz (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/002490
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Juli 2003 (24.07.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 34 746.8 30. Juli 2002 (30.07.2002) DE
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): SASOL GERMANY GMBH [DE/DE]; Anckelmannsplatz 1, 20537 Hamburg (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): KOCH, Herbert [DE/DE]; Pfarrer-Trockel-Pättken 14, 46348 Raesfeld (DE). ADAMETZ, Wolfgang [DE/DE]; Taubenstrasse 47, 45665 Recklinghausen (DE).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYMERS USING CONJUGATED DIENES AND VINYL AROMATIC COMPOUNDS, POLYMERS PRODUCED ACCORDING TO SAID METHOD AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYMERISATEN UNTER VERWENDUNG VON KONJUGIERTEN DIENEN UND VINYLAROMATISCHEN VERBINDUNGEN, NACH DIESEM VERFAHREN HERGESTELLTE POLYMERISATE UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing polymers by anionic polymerisation in an inert reaction medium, using conjugated dienes and vinyl aromatic compounds in the presence of a catalyst, a co-catalyst and a randomiser. The invention also relates to polymers produced according to said method and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten durch anionische Polymerisation in einem inerten Reaktionsmedium unter Verwendung von konjugierten Dienen und vinylaromatischen Verbindungen in Gegenwart eines Katalysators, eines Cokatalysators und eines Randomisierers, nach diesem Verfahren hergestellte Polymerisate und deren Verwendung.

WO 2004/016666 A1

**Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten unter Verwendung von konjugierten Dienen und vinylaromatischen Verbindungen, nach diesem Verfahren hergestellte Polymerisate und deren Verwendung.**

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten unter Verwendung von konjugierten Dienen und vinylaromatischen Verbindungen durch anionische Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators, eines Cokatalysators und eines Randomisierers, nach diesem Verfahren hergestellte Polymerisate und deren Verwendung.

10 Fahrzeugreifen gehören zu den am meisten beanspruchten Teilen eines Fahrzeuges. Mit einer Aufstandsfläche, die pro Reifen nur etwa Postkartengröße erreicht, obliegt ihnen die Aufgabe immer größere Motorkräfte in Bewegung umzusetzen, bei schnellen Kurvenfahrten die Bodenhaftung zu gewährleisten und auch auf regennasser Fahrbahn kurze Bremswege zu erreichen.

15 Dass Fahrzeugreifen mit den ständig steigenden Anforderungen bezüglich Sicherheit, Umweltschutz und Wirtschaftlichkeit Schritt halten, wird insbesondere dadurch erschwert, dass sich die gewünschten Eigenschaften oft widersprechen. So trägt ein verminderter Rollwiderstand zwar zur Verringerung des Benzinverbrauchs bei, es verschlechtert sich i.d.R. aber die Nasshaftung und damit die Sicherheit. Die Entwicklung von Reifen mit perfektioniertem Eigenschaftsprofil stellt eine komplexe Optimierungsaufgabe dar, bei der sich der Reifenhersteller im Spannungsfeld des „magischen Dreiecks“, aus Rollwiderstand, Abriebwiderstand und Nassrutschfestigkeit bewegt.

20 Die erfolgreiche Entwicklung von Reifen mit geringem Rollwiderstand bei nahezu unverändertem Nassrutsch- und Abriebwiderstand basiert derzeit auf dem optimalen Zusammenspiel von neuartigen Lösungs-SBR (SBR = Styrol Butadien Kautschuk) und dem gleichzeitigen Einsatz von Kieselsäure als Füllstoff. Die Folge ist ein erheblich verminderter Rollwiderstand bei gleichzeitig verbesserter Nasshaftung und weitgehend gleichbleibenden Abriebseigenschaften. Hierdurch ist es möglich den Kraftstoffverbrauch um bis zu fünf Prozent zu verringern.

30 Diese Erkenntnisse und die Entwicklung marktreifer Kautschuk Lösungs-SBR - Typen hat bereits heute zu einem Anwachsen des Marktvolumens von Lösungs-SBR gegenüber dem klassischen Emulsions-SBR geführt, der sich für die Zukunft

fortsetzen wird. Ein wesentlicher Grund für diese Entwicklung liegt in der höheren Flexibilität des Lösungs- gegenüber dem Emulsionsprozess im Hinblick auf die Variation der Mikrostruktur der Kautschukmoleküle.

5 Bei der Emulsionspolymerisation ist die Mikrostruktur des Reifenpolymers wenig steuerbar. So kann die vor allem für die Reifentechnologie so wichtige Glasstemperatur ( $T_g$ ) der Kautschukmoleküle nur durch den Styrolanteil im Polymermolekül geregelt werden.

10 Hingegen liegen die Verhältnisse beim Lösungs-SBR bei der Initiierung mit Lithium-Katalysatoren wesentlich günstiger. Die Molekulargewichte sind in weiten Bereichen variierbar und auch der an sich streng lineare Aufbau der Moleküle mit enger Molekulargewichtsverteilung lässt sich durch Zugabe von z.B. Divinylbenzol (DVB) bis hin zu einer dem Emulsions-SBR ähnlichen Charakteristik verschieben.  
15 Zusätzlich hat man die Möglichkeit, die Glasstemperatur nicht nur durch die eingebaute Styrolmenge, sondern auch durch Einflussnahme auf den Einbau der Dienmonomere, der zur Veränderung des Vinylgehaltes im Polymeren führt, zu verändern.

20 Die weitreichende Steuerung der Mikrostruktur durch Zusatz polarer Substanzen, sogenannter Mikrostrukturregler bzw. Cokatalysatoren, bei der anionischen Polymerisation führt daher zu der Erschließung einer Fülle neuer Kautschukmoleküle.

25 Durch die Polarisierung konjugierter Diene stehen verschiedene Reaktionszentren für den Einbau des Diens in das Polymer zur Verfügung. Beim Butadien ist sowohl ein 1,4- als auch auf ein 1,2-Einbau möglich. Isopren bietet darüber hinaus die 3,4-Alternative. Das Kettenwachstum über die Addition in 1,4-Stellung führt zu linearem Polymeren, während das Wachstum über die Addition in 1,2- bzw. 3,4-Stellung Vinyl- bzw. Isopropenylsubstituenten entlang der Polymerisationskette erzeugt.  
30

Ohne Zugabe des Mikrostrukturreglers entstehen bei Einbau der konjugierten Dienmonomere jeweils Polymere mit überwiegend cis-1,4- und trans-1,4-Mikrostrukturen und deutlich niedrigerer Glasstemperatur. Wird die Polymerisation des Butadiens mit Butyllithium in Gegenwart eines geeigneten Mikrostrukturreglers ausgeführt, der in der Regel als Lewis-Base wirkt, dann tritt eine Erhöhung des Vinylgruppengehaltes über den normalen Wert von 10% hinaus ein. Je nach Art  
35 und Menge der Lewis-Base liegt der Vinylgehalt zwischen 10 und größer 80%. Da

die Regelwirkung der Mikrostrukturregler stark von der Polymerisationstemperatur abhängig ist, können durch Temperatursteuerung sehr unterschiedliche Lösungs-  
polymerisate hergestellt werden.

5 In der Vergangenheit sind eine Reihe von Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten auf Basis konjugierter Diene entwickelt worden, nach denen unterschiedliche polare Substanzen, die oft auch als Cokatalysatoren bezeichnet werden, als Mikrostrukturregler eingesetzt werden.

10 Grundsätzlich werden an einen geeigneten Mikrostrukturregler umfangreiche Anforderungen gestellt, wobei je nach den spezifischen Bedingungen der jeweiligen Polymerisationsanlage die Schwerpunkte in den Anforderungen unterschiedlich gewichtet sein können:

- 15 - gute Regelwirkung auch bei hohen Temperaturen und möglichst geringer Konzentration,
- Steigerung der Polymerisationsgeschwindigkeit,
- vollständiger Monomerumsatz,
- gute Stabilität, d.h. kein Abbruch der lebenden Kettenenden, insbesondere auch bei höheren Temperaturen,
- 20 - ausreichende Randomisierwirkung, d.h. statistischer Einbau der unterschiedlichen Monomere bzw. unterschiedlich eingebauten Monomereinheiten,
- vollständige Abtrennbarkeit des Mikrostrukturreglers vom Polymerisationslösungsmittel.

25 Der Einsatz von großen Mengen an Cokatalysator sowie eine unzureichende Mikrostrukturregelungswirkung hat unmittelbare Auswirkungen auf die Wirtschaftlichkeit eines Produktionsverfahrens. Daher sollte die gewünschte Wirkung bereits mit einem Molverhältnis Cokatalysator/Katalysator kleiner 10:1 erreichbar sein.

30 Zur Verbesserung des Verarbeitungsverhaltens der Lösungskautschuke beim Reifenhersteller ist es vielfach üblich verzweigte Kautschuke einzusetzen. Eine besonders bevorzugte Variante der Polymerisationstechnik besteht darin, nach Abschluss der Polymerisation die lebenden Polymerenden mit Hilfe eines Kupplungsmittels zu sternförmigen Polymeren umzusetzen, d.h. mittels Divinylbenzol oder z.B.  $\text{SiCl}_4$   
35 eine Kupplung zu sternförmigen Blockcopolymeren zu erzielen. Dazu muss der

Mikrostrukturregler gegenüber dem „lebenden Kettenende“ bei hohen Temperaturen weitgehend inert sein und die lebenden Enden nicht abbrechen.

Bei der technischen Produktion von Lösungs-SBR werden häufig Kohlenwasserstoffe, wie Hexan oder Cyclohexan als Lösungsmittel eingesetzt. Damit das Lösungsmittel für eine wirtschaftliche Produktion im Kreis gefahren werden kann, muss die vollständige Abtrennbarkeit des Cokatalysators vom Lösungsmittel gegeben sein.

Im Stand der Technik sind eine Vielzahl von Mikrostrukturreglern beschrieben, die sich im wesentlichen in zwei Gruppen einteilen lassen

- a.) aminische Verbindungen und
- b.) ethergruppenhaltige Verbindungen.

Gängige Vertreter aus der Gruppe der aminischen Verbindungen sind: Trimethylamin, Triethylamin, N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin und N-Phenylmorpholin.

Typische Vertreter ethergruppenhaltiger Lewis-Basen sind: Diethylether, Di-n-propylether, Diisopropylether, Di-n-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxane, Ethylenglykoldimethylether, Ethylenglykoldiethylether, Diethylenglykoldimethylether, Diethylenglykoldimethylether, Triethylenglykoldimethylether etc..

Aminische Verbindungen haben oft den Nachteil in ungünstiger Weise die Stahlhaftung im Reifen zu beeinflussen. Weiterer Nachteil ist, dass von diesen oftmals eine Geruchsbelästigung ausgeht.

Aliphatische Dialkylether wie z.B. Diethylether und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran (THF) entfalten oft keine ausreichende Mikrostrukturregelung (vgl. T.A. Antkowiak et al, J. of Polymer Science Part A-1, Vol 10, S. 1319 bis 1334 (1972)). Bei der anionischen Polymerisation von Butadien mit Butyllithium in Gegenwart eines sogar 85-fachen Überschusses an THF erhält man ein Polybutadien mit lediglich 49 Mol% einer 1,2-Struktureinheit. Der Einsatz einer so großen Menge Cokatalysator ist aus ökonomischen Gesichtspunkten nicht akzeptabel.

Ethylenglykoldimethylether zeigt im Gegensatz dazu eine deutlich höhere Regelwirkung bei geringer Einsatzkonzentration. Dieser Mikrostrukturregler ist jedoch

mit anderen Nachteilen behaftet. Zum einen ist er von Hexan nicht ausreichend gut abtrennbar. Zum anderen beträgt die Kupplungsausbeute 0 %. Es ist davon auszu-  
gehen, dass die beiden übrigen im Stand der Technik genannten Vertreter dieser  
Verbindungsklasse, nämlich Ethylenglykoldiethylether und Ethylenglykoldibuty-  
5 lether, obigen Anforderungen in der Summe ebenfalls nicht ausreichend gerecht  
werden.

Eine Klasse von Mikrostrukturreglern, die dem zuvor definierten Anforderungspro-  
fil bislang am nächsten kommt, ist in der EP 0304589-B1 beschrieben. Gegenstand  
10 des Europäischen Patentes ist ein Verfahren zur Herstellung von Lösungs-SBR und  
Lösungs-ISBR (Isopren Styrol Butadien Kautschuk) unter Verwendung von un-  
symmetrischen Dialkylethern wie Ethyl-Ethylenglykol-*tert*-butylether als Cokataly-  
satoren.

Dennoch ist auch dieser Mikrostrukturregler mit einem Nachteil behaftet, insbe-  
sondere vor dem Hintergrund aktueller Neuentwicklungen auf dem Gebiet der Rei-  
fenkautschuke. Gegenwärtig werden insbesondere bei der Anwendung im Bereich  
der Hochleistungsreifen Lösungs-SBR-Typen verwendet, die einen hohen Anteil an  
Styrol aufweisen. Während die Styrolgehalte bei den üblichen Lösungs-SBR-Typen  
20 bei ca. 25 Gew.% im Polymer liegen, weisen die „hoch-Styrol-Typen“ Gehalte von  
30 bis 60 Gew.% auf. Durch die Erhöhung des Styrolgehaltes (d.h. bei konstanter  
Glasübergangstemperatur  $T_g$ ) werden die gummielastischen Eigenschaften signifi-  
kant beeinflusst. Lösungs-SBR-Typen mit höheren Styrolgehalten zeigen Vorteile  
im Reifen, insbesondere bei Eigenschaften wie: Handling – Kurvensicherheit –  
25 Straßenhaftung.

Bei der Herstellung von hoch styrolhaltigen Kautschuktypen stellt die Randomi-  
sierungswirkung des Reglers ein wichtiges Eigenschaftskriterium dar. Dies beinhaltet  
die Verhinderung der Blockbildung insbesondere der Bildung von Styrolblöcken.

Die in der EP 0304589-B1 beschriebenen Mikrostrukturregler ermöglichen bei kon-  
tinuierlicher Copolymerisation von Butadien/Styrol den statistischen Styroleinbau  
bis zu ca. 15 bis 20 Gew.% ohne Blockbildung. Eine noch stärkere Randomisier-  
wirkung bei höheren Styrol-Einsatzkonzentrationen kann durch Zusätze von ober-  
35 flächenaktiven Verbindungen erreicht werden, wie in o.g. Schrift beschrieben wird.  
Bei Styrolgehalten von z.B. 30 bis 60 Gew.% erfordert dies jedoch zum Teil sehr  
hohe Einsatzkonzentrationen an oberflächenaktiven Mitteln, was zudem negative

Auswirkungen auf das gesamte Eigenschaftsprofil des Kautschuks hat. Außerdem wird die separate Dosierung einer weiteren Cokatalysator-Komponente, im folgenden Randomisierer genannt, erforderlich, was je nach Anlagenkonfiguration zu Problemen führen kann.

Eine andere Möglichkeit zur Erzielung einer ausreichenden Randomisierwirkung bei hohen Styrolgehalten besteht darin, zusätzlich zum Mikrostrukturregler eine spezifische Herstellweise zu wählen, derart, dass die reaktionsfähigere Komponente (z.B. Butadien bei Styrol-Butadien-Copolymeren) nachdosiert wird. Eine solche Vorgehensweise erhöht jedoch die Komplexität der Herstellung und führt meistens zu erhöhten Verweilzeiten, wodurch die Ökonomie des Gesamtverfahrens negativ beeinflusst wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, dass die genannten Nachteile nicht aufweist und insbesondere die Herstellung von hochstyrolhaltigen, vinylgeregelten Kautschuken mit ausreichender Randomisierung der Monomere gewährleistet.

Die vorliegende Erfindung stellt überraschend ein Verfahren zur Verfügung, dass die voran geschilderten Aufgaben vorteilhaft löst. Das erfindungsgemäße Verfahren besteht darin, dass man in einem inerten Reaktionsmedium durch anionische Polymerisation umsetzt

- konjugierte Diene und vinylaromatische Verbindungen in Gegenwart von
- zumindest einer lithiumorganischen Verbindung (Katalysator),
- zumindest einem Dialkylether (Cokatalysator) der Formel



worin

$R^3$  für Wasserstoff oder eine Methyl- oder Ethylgruppe steht und

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit einer unterschiedlichen Zahl von C-Atomen steht, ausgewählt aus der Gruppe Methyl-, Ethyl-, n- und iso-Propyl sowie n-, iso-, sek.- und tert.-Butyl und die Summe der C-Atome in beiden Alkylresten  $R^1$  und  $R^2$  5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6, beträgt, und

- zumindest einer alkaliorganischen Verbindung (Randomisierer), vorzugsweise einem Alkalimetallalkoholat dessen eine Alkoholatgruppe einen gesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatome aufweist, wobei die alkaliorganische Verbindung im molaren Verhältnis von größer

0,5 Mol, vorzugsweise größer 0,55 Mol, zu 1 mol Lithium in der lithiumorganischen Verbindung eingesetzt wird.

Es entstehen im wesentlichen blockfreie, gegebenenfalls gekuppelte, Polymerisate. Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der Unteransprüche bzw. nachfolgend dargestellt.

Das Katalysatorsystem zeichnet sich dadurch aus, dass die Alkalimetallalkoholate, in Kombination mit dem Lithium-Katalysator und dem Ethylenglykoldialkylether zum Einsatz kommen.

Als Katalysatoren werden Organolithiumverbindungen eingesetzt, die vorzugsweise die Struktur R-Li aufweisen, in der R einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen beschreibt. Generell werden monofunktionelle Organolithiumverbindungen mit 1 bis 12 oder 1 bis 10 C-Atomen verwendet. Als repräsentative Beispiele seien an dieser Stelle genannt: Methyllithium, Ethyllithium, Isopropyllithium, n-Butyllithium, sec.-Butyllithium, n-Octyllithium, tert-Octyllithium, n-Decyllithium. Bevorzugt ist dabei der Einsatz von n-Butyllithium oder sec.-Butyllithium.

Der Gehalt des Lithiumkatalysators variiert je nach Typ und nach Molekulargewicht, des herzustellenden Kautschuks. Als allgemeine Regel gilt hierbei, dass sich das Molekulargewicht des Polymers umgekehrt proportional zur eingesetzten Katalysatormenge verhält. Prinzipiell werden 0,01 bis 1 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Monomer des Lithiumkatalysators eingesetzt.

Bei einem gewünschten Molekulargewicht im Bereich von 50.000 bis 400.000 g/mol werden, bezogen auf 100 Gewichtsteile Monomere, vorzugsweise 0,128 bis 0,016 Gewichtsteile n-Butyllithium benötigt.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Cokatalysatoren besitzen die Struktur:



worin

$R^3$  für Wasserstoff oder eine Methyl- oder Ethylgruppe steht, vorzugsweise Wasserstoff, und



$R^1$  und  $R^2$  für Alkylreste mit einer unterschiedlichen Zahl von C-Atomen steht, ausgewählt aus der Gruppe Methyl-, Ethyl-, n- und iso-Propyl sowie n-, iso-, sek.- und tert.-Butyl und die Summe der C-Atome in beiden Alkylresten  $R^1$  und  $R^2$  5 bis 7, vorzugsweise 5 oder 6, beträgt.

Bevorzugte Cokatalysatoren dieser Gruppe sind jene Verbindungen mit  $R^1$  = Methyl bzw. Ethyl und  $R^2$  = tert. Butyl. Die Herstellung der im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt verwendeten Ether beruht auf der Umsetzung der entsprechenden Alkohole mit Isobuten in Gegenwart eines sauren Ionenaustauschers.

Der Cokatalysator wird in einem Verhältnis von 2 : 1 bis 30 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 15 : 1, bezogen auf die Molzahl des Katalysators (bezogen auf die Atome an Lithium) eingesetzt. Im wesentlichen ist die Einsatzmenge auch von der Temperatur abhängig d.h. bei höheren Temperaturen werden grundsätzlich auch höhere Einsatzmengen erforderlich, um die gewünschte Mikrostrukturregelung zu erreichen. Der Cokatalysator wirkt als Mikrostrukturregler kann aber auch Einfluss auf die Copolymerisationsparameter und/oder den statistischen Einbau eines Co- oder Terpolymers haben. Bezüglich des Cokatalysators wird auf die EP 0304589-B1 bzw. die US 5,008,343-A Bezug genommen, die hiermit ausdrücklich auch zum Inhalt der Offenbarung dieser Anmeldung gemacht werden.

Als alkaliorganische Verbindungen werden bevorzugt Alkalimetallalkoholate mit der Struktur M-OR eingesetzt, wobei R eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist. M steht vorzugsweise für Natrium bzw. Kalium, besonders bevorzugt Natrium. Besonders bevorzugt sind Natriumalkoholate, die 3 bis 8 Kohlenstoffatome beinhalten. Typische Vertreter der bevorzugten Spezies sind Natrium-tert-butylat und Natrium-tert-amylat.

Eine ausreichende Randomisierwirkung wird ab einem molaren Einsatzverhältnis Alkalimetallalkoholat zu Lithium in der lithiumorganische Verbindung von größer 0,5 zu 1, vorzugsweise größer 0,55 zu 1, erreicht. Vorzugsweise ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass die alkaliorganische Verbindung in Mengen von größer 0,5 bis 3 mol pro 1 mol lithiumorganische Verbindung (bezogen auf die molare Menge an Lithiumatomen in der lithiumorganischen Verbindung), vorzugsweise von 0,55 mol zu 1 mol bis 2 mol zu 1 mol eingesetzt wird.

Eine beschleunigende Wirkung auf die Umsetzung der Monomere wird insbesondere erreicht bei einem molaren Einsatzverhältnis Alkalimetallalkoholat : Cokatalysator von 0,01 : 1 bis 10 : 1. Vorzugsweise liegt das Verhältnis Alkalimetallalkoholat : Cokatalysator bei 0,01 : 1 bis 0,5 : 1.

Der Einsatz von Alkalimetallalkoholaten zur Herstellung von Homopolybutadien ist z.B. aus der US 5,654,384 bekannt. Hierbei sollten hochvinylhaltige Homobutadienpolymeren erhalten werden. Gemäß der US 5,654,384 wurden andere als die oben beschriebenen Cokatalysatoren eingesetzt und beobachtet, dass die Alkalimetallalkoholate den Anteil 1,2-eingebauten Butadiens verbessern. Eine Randomisierungswirkung ist nicht beschrieben. Um so überraschender war es nun, dass durch die Kombination der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Cokatalysatoren mit Alkalimetall-Alkoholaten die Randomisierungswirkung bei der Herstellung von Co- und Terpolymeren deutlich gesteigert werden kann.

Als Monomere werden vorzugsweise eingesetzt Styrol mit Isopren, Styrol mit 1,3-Butadien oder Styrol mit 1,3-Butadien und Isopren. Weitere geeignete Monomere sind 1,3-Pentadien, 1,3-Hexadien, 3-Dimethyl-1,3-butadien, 2-Ethylbutadien, 2-Methyl-1,3-pentadiene und/oder 4-Butyl-1,3-pentadien.

Als vinylaromatische Verbindungen werden Verbindungen bezeichnet, welche ein oder mehrere Vinylgruppen ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) am aromatischen Ring gebunden aufweisen und vorzugsweise 8 bis 20 C-Atome aufweisen. Als vinylaromatische Verbindungen, die mit den konjugierten Dienen copolymerisiert werden können, sind insbesondere die folgenden von Interesse: Styrol, 1-Vinylnaphthalen, 2-Vinylnaphthalen, 3-Methylstyrol, 4-Methylstyrol, 4-Propylstyrol, 4-Cyclohexylstyrol, 4-Dodecylstyrol, 2-Ethyl-4-benzylstyrol und/oder 4-(Phenylbutyl)styrol.

Als Monomere werden vorzugsweise Butadien, Isopren, Styrol mit Isopren, Styrol mit Butadien oder Styrol mit Butadien und Isopren eingesetzt. Vorzugsweise sind größer 90 Mol% aller in das Polymerisat eingebauten Monomere 1,3-Butadien, Isopren und/oder Styrol, wobei das Polymerisat weiter bevorzugt 30 bis 60 Gew.% Styrol – Monomere / vinylaromatische Monomere enthält.

Vor bzw. während der Polymerisationsreaktion können entsprechende Kupplungsmittel als Vernetzer eingesetzt werden. Genannt seien hier insbesondere Aromaten

die mehrere vinylische Gruppen aufweisen. Typische Vertreter dieser Gruppe sind z.B. Di(vinyl/isopropenyl)benzol und Tri(vinyl/isopropenyl)benzol, insbesondere 1,3,5-Trivinylbenzol und 1,3- und 1,4-Divinylbenzol. Diese Monomere bewirken eine sog. Langkettenverzweigung der einzelnen Polymerketten.

Eine besonders bevorzugte Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, die nach weitgehend vollständiger Umsetzung der Monomeren erhaltenen Polymerisationseinheiten, die sog. lebenden Polymerketten mit einem Kupplungsmittel zu sternförmigen Polymeren zu koppeln. Geeignete Kupplungsmittel sind insbesondere Tetrahalogenide der Elemente Silizium, Germanium, Zinn und Blei sowie Aromaten, die mindestens 2 Vinylgruppen tragen, wie z.B. 1,3,5-Trivinylbenzol und 1,3- und 1,4-Divinylbenzol.

Reaktionsmedium ist ein inertes organisches Lösemittel / Verdünnungsmittel. Prinzipiell sind hierbei Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 15 C-Atomen wie z.B. Pentan, Hexan, Heptan und Oktan sowie deren cyclische Analoge sowie deren Mischungen geeignet. Weiterhin können auch aromatische Lösemittel wie Benzol, Toluol etc. verwendet werden. Gesättigte, aliphatische Lösemittel, wie Cyclohexan und Hexan sind bevorzugt.

Grundsätzlich bestehen unterschiedliche Möglichkeiten der Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Zum einen können der Cokatalysator sowie das Alkalimetall-Alkoholat einzeln, im Prinzip vor der eigentlichen Polymerisation zugegeben werden. Hierbei empfiehlt sich die Zugabe des Alkoholats in Form einer Lösung. Bevorzugt ist dabei die Abmischung des Alkoholates mit einem inerten Lösungsmittel wie z.B. Hexan als Reaktionsmedium.

Eine andere bevorzugte Ausführungsform besteht darin, das Alkoholat in Abmischung der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Cokatalysatoren einzusetzen. Die Löslichkeit insbesondere der bevorzugten Alkalimetallalkoholate, Natrium-*tert.*-butylat und/oder Natrium-*tert.*-amylat in den entsprechenden Cokatalysatoren ist ausreichend, um die gewünschte Menge an Alkoholat in den Polymerisationsprozess einzubringen. Dadurch wird dem Kautschukhersteller die Möglichkeit gegeben, ein fertiges Compound bestehend aus Cokatalysator und Randomisierer dosiert und aufeinander abgestimmt einzusetzen, wodurch sich das Polymerisationsverfahren vereinfachen lässt.

Bei der diskontinuierlichen Herstellung der Kautschuke nach dem erfindungsgemäßen Verfahren empfiehlt es sich, sämtliche Inhaltsstoffe wie Cokatalysator (Etherverbindung), Lösemittel, Monomere und gegebenenfalls Vernetzerverbindung vorzulegen, im nächsten Schritt mit einer lithiumorganischen Verbindung auszutitrieren und danach die zur Polymerisation benötigte Katalysatormenge hinzuzufügen. Der lithiumorganische Titer dient hierbei zum Entfernen von Verunreinigungen (Scavenger), insbesondere solchen mit aktiven Wasserstoffatomen.

Die Polymerisation der Monomerbausteine wird bei 0 bis 130 °C durchgeführt. Ein bevorzugter Temperaturbereich liegt bei 20 bis 100 °C. Dabei kann das Polymerisationsverfahren diskontinuierlich sowie kontinuierlich durchgeführt werden. Die Kupplung erfolgt ebenfalls im bevorzugten Temperaturbereich von 20 bis 100 °C.

Die erfindungsgemäßen Polymerisate werden bevorzugt nach an sich bekannten Vulkanisierungsschritten in Reifen, insbesondere in den Reifenaufläichen, eingesetzt. Entsprechend hergestellte Reifen haben ausgezeichnete Hochgeschwindigkeits-, Nässe- und Schneeeigenschaften und eignen sich daher als Matsch- und Schneereifen (M+S Reifen) bzw. Winterreifen.

#### Versuchsbeispiele

Als Lösemittel wurde ein Kohlenwasserstoffgemisch eingesetzt, das zu etwa 50% aus n-Hexan bestand und als C6-Schnitt bezeichnet wird. Weitere Bestandteile dieses Gemisches waren insbesondere Pentan, Heptan und Oktan sowie deren Isomere. Das Lösemittel wurde über einem Molekularsieb der Porenweite 0,4 nm getrocknet, so dass der Wasseranteil unter 10 ppm gesenkt wurde, und anschließend mit N<sub>2</sub> gestrippt.

Als organische Lithiumverbindung wurde n-Butyllithium (BuLi) verwendet, das in Form einer 15 gewichtsprozentigen Lösung in Hexan zur Anwendung kam. Das Monomer Styrol wurden vom Stabilisator destillativ getrennt und mit n-Butyllithium in Gegenwart von o-Phenathrolin austitriert. Der Mikrostrukturregler wurde ebenfalls mit n-Butyllithium in Gegenwart von o-Phenathrolin austitriert.

Die eingesetzten Natriumalkoholate wurden in dem Mikrostrukturregler gelöst eingesetzt. Das eingesetzte Divinylbenzol (DVB) stellt ein Gemisch von m- und p-Divinylbenzol dar und kam in Form einer 64 % Lösung in Hexan zum Einsatz.

Die Bestimmung des Umsatzes erfolgte, indem man den Feststoffgehalt nach Abdampfen des Lösemittels und der Monomeren bestimmte. Die Mikrostruktur wurde IR-spektroskopisch bestimmt. Die Bestimmung des Blockstyrolanteils erfolgte nach Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie Bd. 14/1 (1961), Seite 698. Teile steht für Gewichtsteile.

In einem mit trockenem Stickstoff gespülten V4A-Autoklaven werden 400 Teile Hexan, ein Monomergemisch aus 50 bis 80 Teile 1,3-Butadien und 50 bis 20 Teile Styrol vorgelegt und über Molekularsiebe (0,4 nm) getrocknet. Danach erfolgte die Zugaben von 0,02 Teilen DVB, sowie die in Tabelle 1 angegebene Menge an Mikrostrukturregler bzw. Mikrostrukturregler plus Natriumalkoholate (in Gewichtsteilen). Unter thermoelektrischer Kontrolle wurde mit Butyllithium titriert. Die Polymerisation wurde bei 50°C durch Zugabe der angegebenen Menge in Masseteilen an n-Butyllithium gestartet. Die Temperatur stieg trotz Kühlung kurzzeitig bis auf maximal 72°C an. Mittels Feststoffbestimmung wurde der Umsatz ermittelt und der Ansatz vollständig auspolymerisiert. Nach Abkühlung auf 40 °C wurde die Polymerisation durch Zugaben einer Lösung von 0,5 Teilen 2,2'-Methylen-bis(4-methyl-6-tertiär-butylphenol) in 2 Teilen feuchtem Toluol gestoppt. Das Lösemittel wurde mit Wasserdampf abdestilliert und das Polymerisat 24 Stunden bei 70°C im Umlufttrockenschrank getrocknet.

Tabelle 1

Beispiel	1*	2*	3*	4*	5	6	7	8	9	10
Vorlage (jeweils Teile):										
Hexan	400	400	300	400	300	400	400	400	300	400
Butadien	60	50	60	40	60	66,6	50	66,6	70	40
Isopren				20						20
Styrol	40	50	40	40	40	33,3	50	33,3	30	40
TMEDA <sup>1)</sup>	0,75	0,75								
BEE <sup>2)</sup>			0,55	0,75	0,75	0,75	0,75	1,0	0,75	0,75
Natrium-tert.-butylat					0,05	0,04			0,05	0,05
Natrium-tert.-amylat							0,04	0,05		
DVB	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Start:										
LiBu (Teile)	0,05	0,05	0,04	0,04	0,035	0,04	0,04	0,05	0,05	0,04
Starttemp. (°C)	50	50	30	50	30	50	50	50	30	50
Endtemp. (°C)	54	58	95	59	120	59	72	74	123	62
Laufzeit (Min.)	120	180	23	120	4	60	60	60	4	90
Mikrostruktur (Gew. %):										
trans-1,4-Butadien	18	17	11	7	12	10	6	10	13	5
trans-1,2-Butadien	35	26	44	27	42	51	38	51	46	29
cis-1,4-Butadien	8	8	5	7	7	7	5	7	10	8
3,4- Isopren				13						13
1,4-Isopren				5						5
1,2-Isopren <sup>3)</sup>										
Styrol	39	49	31	41	39	32	51	32	31	40
Block-PS <sup>4)</sup>	0,3	0,35	9	1,5	0,35	0,2	0,4	0,1	0,3	0,3
ML(1+4) (100°C) <sup>5)</sup>			108		119				40	

\* Vergleichsversuch; 1) N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin; 2) Ethylglykol-tert.-butylether; 3) im 1,2-Butadien-Wert enthalten; 4) Bestimmung des Blockstyrolanteils nach Houben-Weyl, Methode der org. Chemie Bd. 14/1 (1961), Seite 698; 5) Mooney-Viskosität gemäß DIN 53523; Teile = Gewichtsteile

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polymerisaten unter Verwendung von konjugierten Dienen und vinylaromatischen Verbindungen durch anionische Polymerisation in einem inerten Reaktionsmedium in Gegenwart von

- zumindest einer lithiumorganischen Verbindung,
- zumindest einem Dialkylether der Formel



worin

$R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander für Alkylreste mit einer unterschiedlichen Zahl von C-Atomen stehen, ausgewählt aus der Gruppe Methyl-, Ethyl-, n- und iso-Propyl sowie n-, iso-, sek.- und tert.-Butyl und die Summe der C-Atome in beiden Alkylresten  $R^1$  und  $R^2$  5 bis 7 beträgt, und

$R^3$  für Wasserstoff, eine Methyl- oder Ethylgruppe steht und

- zumindest einer alkaliorganische Verbindung, wobei die alkaliorganische Verbindung in Mengen von größer 0,5 mol pro mol Lithium in der lithiumorganischen Verbindung eingesetzt wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass vor bzw. während der Polymerisationsreaktion Aromaten mit mehreren Vinylgruppen bzw. Alkylaromaten mit mehreren Vinylgruppen als vernetzende Kupplungsmittel zugesetzt werden.

3. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass am Ende der Polymerisation die lebenden Kettenenden mit Kupplungsmitteln umgesetzt werden, wobei diese ausgewählt sind aus der Gruppe von Aromaten mit mehreren Vinylgruppen, Alkylaromaten mit mehreren Vinylgruppen, Siliziumtetrachlorid und Zinntetrachlorid.

4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die alkaliorganische Verbindung ein Alkalimetallalkoholat der Formel  $M-OR$  ist, wobei  $R$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 10, vorzugsweise 3 bis 5, Kohlenstoffatomen ist und  $M$  für Natrium oder Kalium steht, vorzugsweise Natrium.

5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die alkaliorganische Verbindung gemeinsam mit der lithiumorganischen Verbindung oder gemeinsam mit dem Dialkylether in Form einer Fertigmischung der Polymersationsmischung zugesetzt wird.

6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als konjugiertes Dien 1,3-Butadien oder 1,3-Butadien und Isopren eingesetzt werden.

7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das inerte Reaktionsmedium im wesentlichen aus Cyclohexan und/oder Hexan besteht.

8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als Dialkylether Ethyl-Ethylenglykol-*tert.*-butylether ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ ) eingesetzt wird.

9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass als lithiumorganische Verbindung eine Monolithiumverbindung mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, eingesetzt wird.

10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerisation bei 0 bis 130 °C, vorzugsweise 20 bis 100 °C, durchgeführt wird.

11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass vinylaromatische Verbindungen eingesetzt werden, welche ein oder mehrere Vinylgruppen ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) am aromatischen Ring gebunden aufweisen, vorzugsweise mit 8 bis 20 C-Atomen und insbesondere Styrol, so dass 30 bis 60 Gew. % der Monomereinheiten im Polymerisat vinylaromatische Verbindungen, insbesondere Styrol – Monomereinheiten, sind.



12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die lithiumorganische Verbindung zu 0,01 bis 1, vorzugsweise 0,01 bis 0,2, Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Monomer eingesetzt wird.

5

13. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Dialkylether in einem Molverhältnis von 2 : 1 bis 30 : 1, vorzugsweise 2 : 1 bis 15 : 1, bezogen auf die Molzahl des Katalysators (bezogen auf die Lithium - Atome) eingesetzt wird.

10

14. Polymerisate herstellbar gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.

15. Verwendung der gemäß einem der Ansprüchen 1 bis 13 hergestellten Polymerisate zur Herstellung von oder Verwendung in Dämpfungsmaterialien und/oder Reifen, insbesondere Winterreifen und Matsch- und Schneereifen, vorzugsweise in den Reifenlaufflächen.

15

-----

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/ 3/02490

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F236/10 C08F4/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 798 339 A (BRIDGESTONE CORP) 1 October 1997 (1997-10-01) abstract; claims; table 1 page 5, line 1 - line 20 -----	1-7, 9-15
Y	EP 0 304 589 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 1 March 1989 (1989-03-01) cited in the application abstract; claims; examples page 4, line 21 - line 53 -----	1-15
Y	US 3 496 154 A (WOFFORD CLINTON F) 17 February 1970 (1970-02-17) abstract; claims; example; table column 1, line 20 - line 33 ----- -/--	1-15



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2003

Date of mailing of the international search report

04/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/03/02490

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>KOCH H ET AL: "MIKROSTRUKTURREGULAR FUER MASSGESCHNEIDERTE LOESUNGSKAUTSCHUKE" GUMMI, Fasern, Kunststoffe. INTERNATIONALE FACHZEITSCHRIFT FUR DIE POLYMER-VERARBEITUNG, GENTNER VERLAG. STUTTGART, DE, vol. 55, no. 3, 2000, pages 162-166, XP008013970  ISSN: 0176-1625  abstract; examples; tables  page 165</p>	1-15
P,X	<p>WO 03 044065 A (HELLERMANN WALTER)  30 May 2003 (2003-05-30)  abstract; claims; tables 1,2  page 6, line 28 - page 7, line 3</p>	1-15

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02490

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0798339	A	01-10-1997	DE 69712962 D1	11-07-2002
			DE 69712962 T2	14-11-2002
			EP 0798339 A2	01-10-1997
			ES 2174183 T3	01-11-2002
			JP 9316132 A	09-12-1997
			US 6472464 B1	29-10-2002
EP 0304589	A	01-03-1989	DE 3724870 A1	09-02-1989
			AT 82298 T	15-11-1992
			BR 8803732 A	14-02-1989
			CA 1335468 C	02-05-1995
			DE 3875865 D1	17-12-1992
			EP 0304589 A1	01-03-1989
			ES 2052641 T3	16-07-1994
			JP 1048804 A	23-02-1989
			PT 88131 A , B	30-06-1989
			US 5008343 A	16-04-1991
US 3496154	A	17-02-1970	NONE	
WO 03044065	A	30-05-2003	DE 10243618 A1	05-06-2003
			WO 03044065 A2	30-05-2003

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 02490

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08F236/10 C08F4/56

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 798 339 A (BRIDGESTONE CORP) 1. Oktober 1997 (1997-10-01) Zusammenfassung; Ansprüche; Tabelle 1 Seite 5, Zeile 1 - Zeile 20 -----	1-7, 9-15
Y	EP 0 304 589 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 1. März 1989 (1989-03-01) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele Seite 4, Zeile 21 - Zeile 53 -----	1-15
Y	US 3 496 154 A (WOFFORD CLINTON F) 17. Februar 1970 (1970-02-17) Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiel; Tabelle Spalte 1, Zeile 20 - Zeile 33 ----- -/--	1-15

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mettler, R-M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	KOCH H ET AL: "MIKROSTRUKTURREGULAR FUER MASSGESCHNEIDERTE LOESUNGSKAUTSCHUKE" GUMMI, Fasern, Kunststoffe. INTERNATIONALE FACHZEITSCHRIFT FUR DIE POLYMER-VERARBEITUNG, GENTNER VERLAG. STUTTGART, DE, Bd. 55, Nr. 3, 2000, Seiten 162-166, XP008013970 ISSN: 0176-1625 Zusammenfassung; Beispiele; Tabellen Seite 165	1-15
P,X	WO 03 044065 A (HELLERMANN WALTER) 30. Mai 2003 (2003-05-30) Zusammenfassung; Ansprüche; Tabellen 1,2 Seite 6, Zeile 28 - Seite 7, Zeile 3	1-15

# INTERNATIONALES RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung und zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PC 03/02490

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0798339	A	01-10-1997	DE 69712962 D1	11-07-2002
			DE 69712962 T2	14-11-2002
			EP 0798339 A2	01-10-1997
			ES 2174183 T3	01-11-2002
			JP 9316132 A	09-12-1997
			US 6472464 B1	29-10-2002
EP 0304589	A	01-03-1989	DE 3724870 A1	09-02-1989
			AT 82298 T	15-11-1992
			BR 8803732 A	14-02-1989
			CA 1335468 C	02-05-1995
			DE 3875865 D1	17-12-1992
			EP 0304589 A1	01-03-1989
			ES 2052641 T3	16-07-1994
			JP 1048804 A	23-02-1989
			PT 88131 A ,B	30-06-1989
			US 5008343 A	16-04-1991
US 3496154	A	17-02-1970	KEINE	
WO 03044065	A	30-05-2003	DE 10243618 A1	05-06-2003
			WO 03044065 A2	30-05-2003